

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

891/2-80

3/3-80

P4 - 12911

Ф.Р.Вукайлович, О.А.Могилевский, Л.И.Пономарев

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА
В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

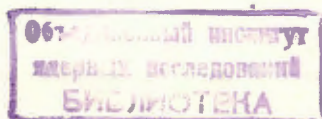
1979

P4 - 12911

Ф.Р.Вукайлович*, О.А.Могилевский, Л.И.Пономарев

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА
В АДИАБАТИЧЕСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

* Институт ядерных наук им. Бориса Кидрича,
Белград, Югославия.



Вукайлович Ф.Р., Могилевский О.А.,
Пономарев Л.И.

P4 - 12911

Расчет молекулы водорода в адиабатическом представлении

Адиабатическое представление используется для вычисления уровней энергии молекулы водорода, т.е. простейшей системы четырех тел с кулоновским взаимодействием. Целью исследования является выяснение возможностей использования адиабатического метода в молекулярных задачах. Обсуждаются наиболее эффективные области его применения. Построена бесконечная система обыкновенных интегро-дифференциальных уравнений, описывающая молекулу водорода в адиабатическом представлении с эффективными потенциалами, учитывающими неадиабатические поправки на движение ядер. Вычислена энергия первых трех колебательных состояний молекулы водорода и проведено сравнение с экспериментальными данными. Обсуждается скорость сходимости метода.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.
Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Vukajlovich F.R., Mogilevski O.A.,
Ponomarev L.I.

P4 - 12911

Calculating of the Hydrogen Molecule in the Adiabatic Representation

The adiabatic representation is used for calculating the energy levels of a hydrogen molecule, i.e. of the simplest four-body system with a Coulomb interaction. The aim of this paper is the investigation of the possible use of the adiabatic method in the molecular problems. The most effective regions of its applications are discussed. An infinite system of integro-differential equations is constructed, which describes the hydrogen molecule in the adiabatic representation with the effective potentials taking into account the corrections to the nuclear motion. The energy of the first three vibrational states of the hydrogen molecule is calculated and compared with the experimental data. The convergence of the method is discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

1. ВВЕДЕНИЕ

При вычислении энергии связи основного состояния простейших двухатомных молекул наиболее точный результат дают различные модификации вариационных расчетов [1,2]. Другим, наиболее широко используемым методом, является метод самосогласованного поля, использующий молекулярные орбитали (SCFMO [3]), учитывающий конфигурационное взаимодействие в молекулах. Используемые в этом методе молекулярные орбитали, которые представляют одноэлектронные состояния в молекуле, как правило, неортогональны, что приводит иногда к техническим затруднениям.

В расчетах ab initio наиболее естественным ортогональным базисом молекулярных орбиталей является адиабатический базис, т.е. полный набор решений задачи двух центров квантовой механики. До недавнего времени адиабатический базис был сравнительно слабо изучен и практически не использовался в молекулярных расчетах. В последние годы, однако, положение существенно изменилось: разработаны эффективные алгоритмы вычисления адиабатических функций, матричных элементов от различных операторов по этим функциям, а также продемонстрирована эффективность адиабатического метода в целом при вычислении энергии связи системы трех тел [4,5].

В предлагаемой работе адиабатический базис используется для вычисления уровней энергии молекулы водорода, т.е. простейшей системы четырех тел с кулоновским взаимодействием. Целью исследования является выяснение возможностей применения метода в молекулярных задачах, а также обсуждение наиболее эффективных областей его использования.

Одна из основных проблем в предлагаемом подходе состоит в вычислении интегралов кулоновского отталкивания электронов, а также неадиабатических поправок на движение ядер. Обе эти задачи решены в предыдущих работах авторов [5-7].

В данной работе построена бесконечная система обыкновенных интегро-дифференциальных уравнений, описывающая

относительное движение ядер в молекуле водорода в адиабатическом представлении, вычислены энергии первых трех ее колебательных состояний и обсуждается скорость сходимости метода.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Уравнение Шредингера для молекулы, состоящей из двух ядер с массой $M_a \geq M_b$ и зарядами Z_a и Z_b и двух электронов с массой m_e , в системе центра инерции имеет вид

$$(\hat{H} - E_{nr}) \Psi_{nr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) = 0. \quad /1/$$

Здесь $\Psi_{nr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)$ - волновая функция системы в состоянии с квантовыми числами $n = (N \ell m, N' \ell' m')$ электронного движения и $r = (v J m_J \lambda)$ относительного движения ядер⁵, v - вибрационное квантовое число, J и m_J - полный момент молекулы и третья его проекция, λ - полная четность, \vec{R} - вектор, соединяющий ядра, \vec{r}_i - вектор, соединяющий центр отрезка R с i -тым электроном / $i = 1, 2$ /. Гамильтониан молекулы в единицах $e = \hbar = 1$ имеет вид

$$\hat{H} = T + W,$$

где введены обозначения:

$$T = -\frac{1}{2M_0} \{ \Delta_{\vec{R}} + \kappa \nabla_{\vec{R}} (\nabla_{\vec{r}_1} + \nabla_{\vec{r}_2}) \} - \frac{1+2\kappa}{4} (\Delta_{\vec{r}_1} + \Delta_{\vec{r}_2}) + \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_1} \nabla_{\vec{r}_2},$$

$$W = \hat{h}^{(1)} + \hat{h}^{(2)} + \frac{Z_a Z_b}{R} + \frac{1}{r_{12}}, \quad /2/$$

$$\hat{h}^{(i)} = -\frac{1}{2m_a} \Delta_{\vec{r}_i} - \frac{1}{r_a^{(i)}} - \frac{1}{r_b^{(i)}}.$$

$$\kappa = (M_b - M_a) / (M_b + M_a)$$

Здесь $\hat{h}^{(i)}$ - гамильтониан задачи двух центров, описывающий движение i -того электрона с эффективной массой m_a в поле двух закрепленных ядер с зарядами Z_a и Z_b , удаленных друг от друга на расстояние R . Разбиение /2/ гамильтониана на "кинетическую" T и "потенциальную" W - части не единственно и диктуется соображениями удобства. Подробное обсуждение этого вопроса см. в⁷. В нашем случае выбранная

эффективная масса m_a равна истинной приведенной массе атома $m_e M_a$, образующегося при бесконечном разведении ядер a и b .

Адиабатический базис определяется как полный набор решений уравнения Шредингера с гамильтонианом задачи двух центров, соответствующих дискретному и непрерывному спектрам оператора \hat{h} :

$$\hat{h} \Phi_j(\vec{r}; R) = E_j(R) \Phi_j(\vec{r}; R),$$

$$\hat{h} \Phi_j(\vec{r}; k, R) = \frac{k^2}{2} \Phi_j(\vec{r}; k, R), \quad /3/$$

$$\int \Phi_i \Phi_j d\vec{r} = \delta_{ij}.$$

Термы $E_j(R)$ и соответствующие им ортонормированные волновые функции $\Phi_j(\vec{r}; R)$ дискретного спектра задачи двух центров удобно нумеровать набором параболических квантовых чисел $j = [n_1 n_2 m]$, характеризующих состояние изолированных атомов ($m_e M_a$) и ($m_e M_b$) при бесконечном разведении ядер.

В случае равных зарядов, $Z_a = Z_b$, появляется дополнительное квантовое число - четность $P_{g,u} = (-1)^\ell$, где $\ell = 2n_2 + m$ или $\ell = 2n_2 + m + 1$ в зависимости от симметрии решений по отношению к отражению в центре отрезка \vec{R} ⁴. Следовательно, четное ($P_g = 1$) и нечетное ($P_u = -1$) решения уравнений $\Phi_{jg}(\vec{r}; R)$ и $\Phi_{ju}(\vec{r}; R)$ соответствуют наборам квантовых чисел $j = [n_1 n_2 m]_g$ и $j = [n_1 n_2 m]_u$ и одной и той же энергии при $R \rightarrow \infty$:

$$E_{jg}(\infty) = E_{ju}(\infty) = -\frac{Z_a^2}{2n^2}, \quad n = n_1 + n_2 + m + 1 \quad /4/$$

/в дальнейшем ограничимся случаем $Z_a = Z_b = 1$ /.

Волновую функцию $\Psi_{nr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)$, соответствующую полной четности системы $\lambda = +(-)^J$, можно разложить по адиабатическому базису следующим образом /знак суммы включает интегрирование по непрерывному спектру/:

$$\Psi_{nr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) = \sum_{j \leq s} [2(1 + \delta_{m_0})]^{-1/2} [D_{mm_J}^J(\Phi, \Theta, 0) \hat{\Phi}_{j_{sm}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) + D_{-mm_J}^J(\Phi, \Theta, 0) \hat{\Phi}_{j_{s(-m)}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)] \frac{1}{R} \hat{\chi}_{j_s}(R), \quad /5/$$

$$m = m_j + m_s.$$

Здесь $D_{mm_j}^J$ - нормированные D-функции Вигнера, описывающие вращение молекулы в неподвижной системе координат; $\hat{\Phi}_{js}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)$ - набор волновых функций двух электронов в состояниях $j=[n_1 n_2 m_j]$ и $s=[n'_1 n'_2 m_s]$ с различными четностями g и u и с проекцией момента $m = m_j + m_s$. Мы выберем его в следующем виде:

$$|js\rangle = \hat{\Phi}_{js} = (\Phi_{jg,sg}, \Phi_{jg,su}, \Phi_{ju,sg}, \Phi_{ju,su}),$$

$$\Phi_{jg,sg} = N_{jg,sg} [\Phi_{jg}(1)\Phi_{sg}(2) + \Phi_{jg}(2)\Phi_{sg}(1)] \equiv |jgsg\rangle,$$

$$\Phi_{jg,su} = N_{jg,su} [\Phi_{jg}(1)\Phi_{su}(2) + \Phi_{jg}(2)\Phi_{su}(1)] \equiv |jgsu\rangle,$$

$$\Phi_{ju,sg} = N_{ju,sg} [\Phi_{ju}(1)\Phi_{sg}(2) + \Phi_{ju}(2)\Phi_{sg}(1)] \equiv |jusg\rangle, \quad /6/$$

$$\Phi_{ju,su} = N_{ju,su} [\Phi_{ju}(1)\Phi_{su}(2) + \Phi_{ju}(2)\Phi_{su}(1)] \equiv |jusu\rangle,$$

$$N_{jg,su} = N_{ju,sg} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad N_{jg,sg} = N_{ju,su} = [2(1+\delta_{js})]^{-1/2},$$

$$\Phi_{jg,sg} \equiv \Phi_{jg,sg}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R), \quad \Phi_{jg}(i) \equiv \Phi_{jg}(\vec{r}_i; R).$$

Функция $\hat{\chi}_{js}(R)$, описывающая относительное движение ядер при каждом фиксированном наборе квантовых чисел (j,s) , может быть представлена в четырехкомпонентной форме:

$$\hat{\chi}_{js}(R) = \begin{pmatrix} \chi_{jg,sg}(R) \\ \chi_{jg,su}(R) \\ \chi_{ju,sg}(R) \\ \chi_{ju,su}(R) \end{pmatrix}. \quad /7/$$

Из определений /3/ и /6/ следует условие ортогональности

$$\langle ir | js \rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \hat{\Phi}_{ir}^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \hat{\Phi}_{js}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) = \delta_{ij} \delta_{rs} G, \quad /8/$$

где матрица G имеет вид

$$G = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \delta_{ir} & 0 \\ 0 & \delta_{ir} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad /9/$$

Для вектор-столбца $\hat{\chi}_{js}(R)$ из условия полной нормировки $\langle \Psi_{nr} | \Psi_{nr} \rangle = 1$ получаем

$$\begin{aligned} \sum_{i \leq r} \langle \hat{\chi}_{ir}(R) | G | \hat{\chi}_{ir}(R) \rangle &= \\ &= \sum_{i \leq r} \int dR (\chi_{ig,rg}^2(R) + \chi_{ig,ru}^2(R) + \chi_{iu,rg}^2(R) + \\ &+ \chi_{iu,ru}^2(R) + 2\delta_{ir} \chi_{ig,ru}(R) \cdot \chi_{iu,rg}(R)) = 1. \end{aligned} \quad /10/$$

После подстановки разложения /5/ в уравнение /1/ и усреднения по $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Phi, \Theta$ получаем бесконечную систему интегро-дифференциальных уравнений для вектор-столбца $\hat{\chi}_{js}(R)$ /в единицах $m_a = 1, M = M_0/m_a$ /:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d^2}{dR^2} + 2M(E_{nr} - E_i(R) - E_r(R)) - \frac{1}{R} - \frac{J(J+1) - 2m^2}{2MR^2} \right] G \hat{\chi}_{ir}(R) = \\ = \sum_{j \leq s} \langle ir | V | js \rangle \hat{\chi}_{js}(R), \quad m = m_i + m_r, \end{aligned} \quad /11/$$

где эффективный потенциал $\langle ir | V | js \rangle$ при каждом наборе (ir, js) представляет собой матрицу размерности 4×4 :

$$\langle ir | V | js \rangle = \begin{pmatrix} \langle igrg | V | jgsg \rangle & \langle igrg | V | igsu \rangle & \langle igrg | V | jusg \rangle & \langle igrg | V | jusu \rangle \\ \langle igru | V | jgsg \rangle & \langle igru | V | jgsu \rangle & \langle igru | V | jusg \rangle & \langle igru | V | jusu \rangle \\ \langle iurg | V | jgsg \rangle & \langle iurg | V | jgsu \rangle & \langle iurg | V | jusg \rangle & \langle iurg | V | jusu \rangle \\ \langle iuru | V | jgsg \rangle & \langle iuru | V | jgsu \rangle & \langle iuru | V | jusg \rangle & \langle iuru | V | jusu \rangle \end{pmatrix} \quad /12/$$

или в блочной записи:

$$\langle ir|V|js\rangle = \begin{pmatrix} \langle ir|V|js\rangle_{ig,jg} & \langle ir|V|js\rangle_{ig,ju} \\ \langle ir|V|js\rangle_{iu,jg} & \langle ir|V|js\rangle_{iu,ju} \end{pmatrix} \quad /13a/$$

Здесь блок $\langle ir|V|js\rangle_{ig,ju}$, например, равен

$$\langle ir|V|js\rangle_{ig,ju} = \begin{pmatrix} \langle igrg|V|julg\rangle & \langle igrg|V|jusg\rangle \\ \langle igru|V|julg\rangle & \langle igru|V|jusg\rangle \end{pmatrix} \quad /13b/$$

В явном виде матричные элементы эффективного потенциала выписаны в следующем разделе.

При выводе системы уравнений /11/ не сделано никаких упрощающих предположений, поэтому точность вычисления энергии E_{nr} зависит лишь от приближений, допущенных при решении системы, и, в частности, от числа решаемых уравнений.

3. ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ УРАВНЕНИЯ

Во избежание громоздкости в данном разделе везде, где не оговорено противное, под выражением $\langle ir|V|js\rangle$ мы будем понимать один из шестнадцати элементов матрицы эффективного потенциала, которые различаются между собой индексами четности каждого из одноэлектронных состояний. Например, $\langle ir|V|js\rangle = \langle igrg|V|julg\rangle$, $\langle igrg|V|jusg\rangle$ и т.д.

Вычисления дают следующее выражение для величин $\langle ir|V|js\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle ir|V|js\rangle = & 2M\langle ir|r_{12}^{-1}|js\rangle + \langle ir|H|js\rangle + \\ & + \langle ir|h^{(-)}|js\rangle + \frac{d}{dR}\langle ir|Q|js\rangle + 2\langle ir|Q|js\rangle \frac{d}{dR} + \\ & + \langle ir|B|js\rangle, \end{aligned} \quad /14/$$

где

$$\langle ir|H|js\rangle = \langle ir|H^{(+)}|js\rangle + \kappa\langle ir|H^{(-)}|js\rangle - (1+2\kappa)\langle ir|H^{(*)}|js\rangle,$$

$$\langle ir|Q|js\rangle = \langle ir|Q^{(+)}|js\rangle + \kappa\langle ir|Q^{(-)}|js\rangle,$$

$$\langle ir|B|js\rangle = -\gamma_{mm}^J [\langle ir|b^{(+)}|js\rangle + \kappa\langle ir|b^{(-)}|js\rangle],$$

$$\begin{aligned} \langle ir|H^{(+)}|js\rangle = & 2N_{ir}N_{js} [H_{ij}^{(+)}\delta_{rs} + H_{is}^{(+)}\delta_{rj} + H_{rj}^{(+)}\delta_{is} + H_{rs}^{(+)}\delta_{ij} - \\ & - 2Q_{ij}^{(+)}Q_{rs}^{(+)} - 2Q_{is}^{(+)}Q_{rj}^{(+)}], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle ir|H^{(-)}|js\rangle = & 2N_{ir}N_{js} [H_{ij}^{(-)}\delta_{rs} + H_{is}^{(-)}\delta_{rj} + H_{rj}^{(-)}\delta_{is} + H_{rs}^{(-)}\delta_{ij} - \\ & - 4Q_{ij}^{(+)}Q_{rs}^{(-)} - 4Q_{is}^{(+)}Q_{rj}^{(-)} - 4Q_{rj}^{(+)}Q_{is}^{(-)} - 4Q_{rs}^{(+)}Q_{ij}^{(-)}], \end{aligned}$$

$$\langle ir|H^{(*)}|js\rangle = 2N_{ir}N_{js} [H_{ij}^{(*)}\delta_{rs} + H_{is}^{(*)}\delta_{rj} + H_{rj}^{(*)}\delta_{is} + H_{rs}^{(*)}\delta_{ij}], \quad /15/$$

$$\langle ir|Q^{(\pm)}|js\rangle = 2N_{ir}N_{js} [Q_{ij}^{(\pm)}\delta_{rs} + Q_{is}^{(\pm)}\delta_{rj} + Q_{rj}^{(\pm)}\delta_{is} + Q_{rs}^{(\pm)}\delta_{ij}],$$

$$\langle ir|b^{(\pm)}|js\rangle = 2N_{ir}N_{js} [b_{ij}^{(\pm)}\delta_{rs} + b_{is}^{(\pm)}\delta_{rj} + b_{rj}^{(\pm)}\delta_{is} + b_{rs}^{(\pm)}\delta_{ij}],$$

$$\langle ir|h^{(-)}|js\rangle = 2N_{ir}N_{js} [Q_{ij}^{(-)}Q_{rs}^{(-)} + Q_{is}^{(-)}Q_{rj}^{(-)}],$$

$$\begin{aligned} \gamma_{mm}^J = & (1 + \delta_{m0}\delta_{m'1} + \delta_{m1}\delta_{m'0})^{1/2} \{[(J-m+1)(J+m)]^{1/2}\delta_{m',m-1} + \\ & + [(J+m+1)(J-m)]^{1/2}\delta_{m',m+1}\}, \end{aligned}$$

$$N_{ij} = [2(1 + \delta_{ij})]^{-1/2}$$

Матричные элементы $H_{ij}^{(\pm)}$, $H_{ij}^{(*)}$, $Q_{ij}^{(\pm)}$, $b_{ij}^{(\pm)}$, определяющие эффективные потенциалы системы трех тел в адиабатическом представлении, вычислены в работах^{/5/}, а кулоновские интегралы $\langle ir | r_{12}^{-1} | js \rangle$ - в работе^{/6/}.

Неадиабатические матричные элементы H_{ij} , Q_{ij} , B_{ij} имеют порядок малости $O(1/2M)$ по отношению к потенциалу $\langle ir | r_{12}^{-1} | js \rangle$ и в ряде случаев могут быть учтены по теории возмущений, что существенно упрощает проведение расчетов.

В симметричном случае $Z_a = Z_b = 1$ при $R \rightarrow \infty$ движение электрона в состоянии i представляется волновыми функциями $\Phi_{ia}(\vec{r}; R)$ и $\Phi_{ib}(\vec{r}; R)$, определяемыми выражениями

$$\Phi_{ia}(\vec{r}; R) = (1/\sqrt{2}) [\Phi_{ig}(\vec{r}; R) - \Phi_{iu}(\vec{r}; R)], \quad /16/$$

$$\Phi_{ib}(\vec{r}; R) = (1/\sqrt{2}) [\Phi_{ig}(\vec{r}; R) + \Phi_{iu}(\vec{r}; R)].$$

Это требование индуцирует следующее преобразование волновых функция \hat{X}_{ir} и матрицы эффективного потенциала $\langle ir | V | js \rangle$:

$$\begin{pmatrix} \Phi_{ia,ja} & \Phi_{ia,jb} & \Phi_{ib,ja} & \Phi_{ib,jb} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi_{ig,jg} & \Phi_{ig,ju} & \Phi_{iu,jg} & \Phi_{iu,ju} \end{pmatrix} A^{-1}, \quad /17/$$

$$\tilde{X}_{ij} = \begin{pmatrix} X_{ia,ja} \\ X_{ia,jb} \\ X_{ib,ja} \\ X_{ib,jb} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} X_{ig,jg} \\ X_{ig,ju} \\ X_{iu,jg} \\ X_{iu,ju} \end{pmatrix}, \quad /18/$$

$$\langle ir | U | js \rangle = A \langle ir | V | js \rangle A^{-1}, \quad /19/$$

где

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \hat{a} & -\hat{a} \\ \hat{a} & \hat{a} \end{pmatrix}, \quad \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad /20/$$

Вектор-столбец \tilde{X}_{ij} удовлетворяет системе уравнений:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + 2M(\tilde{G}_{nr} - E_i(R) - E_r(R) - \frac{1}{R} - \frac{J(J+1) - 2m^2}{2MR^2}) \right] \tilde{G} \tilde{X}_{ir}(R) = \sum_{j \leq s} \langle ir | \tilde{U} | js \rangle \tilde{X}_{is}(R),$$

$$\tilde{G} = A G A^{-1}, \quad /21/$$

$$\langle ir | \tilde{U} | js \rangle = \langle ir | U | js \rangle - U_0(\infty) \tilde{G} \delta_{ij} \delta_{rs},$$

$$\tilde{G}_{nr} = E_{nr} - \frac{1}{2M} U_0(\infty).$$

В этом случае энергия связи системы отсчитывается от значения $U_0(\infty)$, величина которого для равных масс ядер $M_a = M_b$ определяется суммой энергий связи атома $m_e M_a$ в состоянии $|i\rangle$ и атома $m_e M_b$ в состоянии r , а в случае $M_a \neq M_b$ совпадает с ней с точностью до членов порядка $(2M)^{-1}$ включительно^{/7/}.

Явные выражения для элементов матрицы $\langle ir | V | js \rangle$ имеют вид

$$\langle ir | U | js \rangle_{ia,ja} = \frac{1}{2} \hat{a} \{ [\langle ir | V | js \rangle_{ig,jg} + \langle ir | V | js \rangle_{iu,ju}] - [\langle ir | V | js \rangle_{ig,ju} + \langle ir | V | js \rangle_{iu,jg}] \} \hat{a}^{-1}, \quad /22/$$

$$\langle ir | U | js \rangle_{ia,jb} = \frac{1}{2} \hat{a} \{ [\langle ir | V | js \rangle_{ig,jg} - \langle ir | V | js \rangle_{iu,ju}] + [\langle ir | V | js \rangle_{ig,ju} - \langle ir | V | js \rangle_{iu,jg}] \} \hat{a}^{-1},$$

$$\langle ir | U | js \rangle_{ib,ja} = \frac{1}{2} \hat{a} \{ [\langle ir | V | js \rangle_{ig,jg} - \langle ir | V | js \rangle_{iu,ju}] - [\langle ir | V | js \rangle_{ig,ju} - \langle ir | V | js \rangle_{iu,jg}] \} \hat{a}^{-1},$$

$$\langle ir | U | js \rangle_{ib,jb} = \frac{1}{2} \hat{a} \{ [\langle ir | V | js \rangle_{ig,jg} + \langle ir | V | js \rangle_{iu,ju}] + [\langle ir | V | js \rangle_{ig,ju} + \langle ir | V | js \rangle_{iu,ju}] \} \hat{a}^{-1}.$$

Матрица $\langle ir|U|js\rangle$ формируется из блоков /22/ аналогично выражению /13а/.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

В качестве простейшего примера в рамках предложенного подхода нами рассмотрена молекула H_2 . Ввиду малости величины $(2M)^{-1}$ в первом приближении в системе уравнений /21/ можно отбросить все члены, имеющие порядок малости $(2M)^{-1}$, то есть все неадиабатические матричные элементы.

При учете двух наименьших состояний $1g$ и $1u$, $|1\rangle=[000]$, система /21/ сводится к четырем /без учета неадиабатических поправок - к двум/ уравнениям. Матрица эффективных потенциалов включает матричные элементы $\langle 1g|g|r_{12}^{-1}|1g\rangle$, $\langle 1g|u|r_{12}^{-1}|1g\rangle$, $\langle 1g|g|r_{12}^{-1}|1u\rangle$ и $\langle 1u|u|r_{12}^{-1}|1u\rangle$, которые вычислены в работе /8/.

При включении в разложение /5/ состояний $2g$, $2u$, $3g$, $3u$, где $|2\rangle=[100]$, $|3\rangle=[010]$, система /21/ расширяется до 24 уравнений /без учета неадиабатических поправок остается 12 уравнений/. Решение этой системы осуществлялось на ЭВМ CDC-6500 по программе SYSTEM /8/. Результаты вычислений для энергии E_ν трех первых колебательных состояний молекулы приведены в таблице.

ν	$-E_\nu / \text{эВ}$		
	2 уравнения	12 уравнений	Колос и Вольневич /1/
0	2,16	3,48	4,67
1	1,76	2,96	
2	1,39	2,39	

Видно, что учет σ -состояний $|2\rangle$ и $|3\rangle$ существенно улучшает результаты, хотя сходимость к наилучшему вариационному значению весьма медленная. Поэтому, прежде чем учитывать состояния $|5\rangle$, $|6\rangle$ и т.д., следует включить в разложение /5/ π -состояния, т.е. учесть угловые корреляции электронов в функциях нулевого приближения /5/ /см., например, /9/ /.

Отметим, что несмотря на то, что значение $-E_0$ довольно сильно отличается от энергии диссоциации основного состояния $D_0^0 = 4,67$ эВ молекулы H_2 , энергия вибрационных квантов $E_{\nu+1} - E_\nu$ весьма близка к наилучшим значениям этих ве-

личин. В частности, энергия первого вибрационного возбуждения $E_1 - E_0 = 4185 \text{ см}^{-1}$ отличается от экспериментально измеренного значения $4162,079 \text{ см}^{-1}$ на 0,5%. В этом проявляется характерная особенность адиабатических расчетов: они позволяют вычислить значения относительных величин значительно точнее, чем абсолютные величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что при вычислении уровней энергии двухатомных молекул адиабатический метод дает неплохие результаты даже в простейшей своей реализации. Однако скорость сходимости метода оказалась недостаточной и в нынешней реализации применять его для прецизионных вычислений, по-видимому, нецелесообразно, поскольку это потребовало бы существенного расширения набора базисных функций и, в частности, включения в него функций непрерывного спектра задачи двух центров /10/. В этой связи более перспективным является, по-видимому, использование адиабатического базиса штурмовского типа, который не содержит состояний непрерывного спектра и обеспечивает быструю сходимость метода, на что указывают расчеты различных физических свойств молекулярного иона водорода /11/.

Преимуществом адиабатического метода является его наглядность и универсальность: он не содержит никаких подгоночных параметров и одинаково применим как для вычисления основного, так и возбужденных состояний молекул. В частности, развитая схема позволяет вычислить энергию колебательных уровней в возбужденных электронных состояниях.

Кроме того, в адиабатическом подходе неадиабатические поправки на движение ядер выделяются в явном виде, что позволяет наиболее естественно исследовать изотопические эффекты в молекулах. Это обстоятельство может стать решающим при вычислении уровней энергии биекситона, т.е. системы, состоящей из двух электронов и двух "дырок", поскольку в такой системе все кулоновские центры обладают сравнимыми эффективными массами /12/ и их движение нельзя учитывать по теории возмущений, как это обычно делается при расчетах свойств молекул.

Наконец, при вычислении уровней энергии двухатомных молекул в сильных магнитных и электрических полях наглядность и идейная простота адиабатических расчетов также могут оказаться серьезным преимуществом по сравнению с традиционными методами расчетов.

В заключение авторы выражают признательность С.И.Виницкому, И.В.Комарову, В.И.Лисицыну, В.А.Куприевичу, В.С.Мележику, Т.П.Пузыниной, Л.Н.Сомову, Н.Ф.Трусковой за многочисленные обсуждения и разностороннюю помощь на всех этапах работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolos W., Wolniewich L.J. Chem. Phys., 1968, 49, p.404.
2. Bishop D.M., Cheung L.M. Phys. Rev., 1978, A18, p.1846.
3. Roothan C.C. Rev. Mod. Phys., 1960, 32, p.179.
4. Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. "Наука", М., 1976.
5. Виноцкий С.И., Пономарев Л.И. ЯФ, 1974, 20, с.576; Ponomarev L.I., Puzynina T.P., Somov L.N. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1977, 10, p.1335; Виноцкий С.И. и др. ОИЯИ, Р4-10336, Дубна, 1976; Ponomarev L.I., Puzynina T.P., Truskova N.F. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1978, 11, p.3861.
6. Вукайлович Ф.Р., Могилевский О.А. ОИЯИ, Р4-12710, Дубна, 1979.
7. Ponomarev L.I., Vinitsky S.I. J. Phys. B: Atom. and Molec. Phys., 1979, 12, p.567.
8. Виноцкий С.И. и др. ОИЯИ, Р5-12787, Дубна, 1979.
9. Слетер Дж. Электронная структура молекул. "Мир", М., 1965.
10. Ponomarev L.I., Somov L.N. J. Comp. Phys., 1976, 20, p.183.
11. Шерстюк А.И. Оптика и спектроскопия, 1975, 38, с.1040; Шерстюк А.И., Яковлева Н.С. Оптика и спектроскопия, 1976, 40, с.977; 1978, 45, с.42.
12. Hang H. Phys. Rep., 1977, 33C, p.209.

Рукопись поступила в издательский отдел
6 ноября 1979 года.